

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 4 月 1 日 (01.04.2004)

PCT

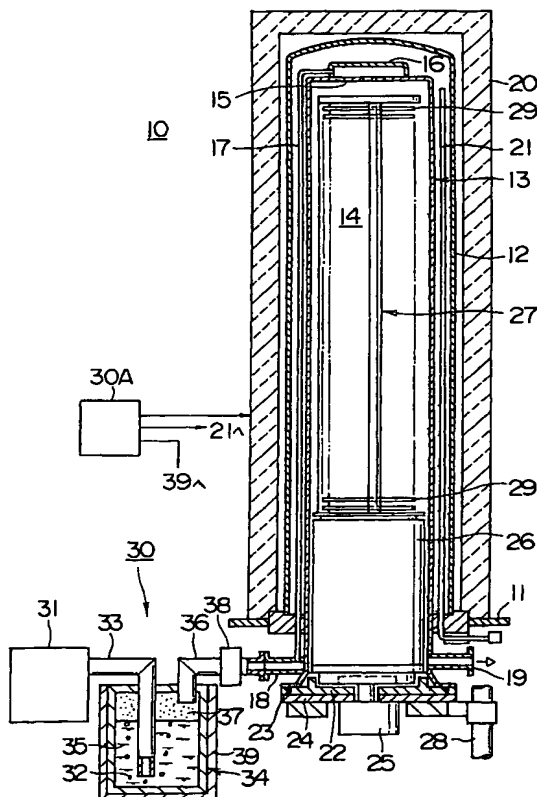
(10) 国際公開番号
WO 2004/027849 A1

- (51) 国際特許分類: H01L 21/316, 21/302 (71) 出願人 および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011988 (72) 発明者: 堀田 将 (HORITA, Susumu) [JP/JP]; 〒923-1211 石川県 能美郡 辰口町字旭台一丁目 5 0 番地 Ishikawa (JP).
(22) 国際出願日: 2003 年 9 月 19 日 (19.09.2003) (72) 発明者; および
(25) 国際出願の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中田 靖則 (NAKATA, Yasunori) [JP/JP]; 〒921-8151 石川県 金沢市 窪六丁目 2 6 8-4 Ishikawa (JP). 関 雅夫 (SEKI, Masao) [JP/JP]; 〒924-0877 石川県 松任市 中町 3 5 Ishikawa (JP). 堀井 貞義 (HORII, Sadayoshi) [JP/JP]; 〒164-8511 東京都 中野区 東中野 3 丁目 1 4 番 2 0 号 株式会社日立国際電気内 Tokyo (JP). 宮 博信 (MIYA, Hironobu) [JP/JP]; 〒164-8511 東京都 中野区 東中野 3 丁目 1 4 番 2 0 号 株式会社日立国際電気内 Tokyo (JP). 橋場 祥晶 (HASHIBA, Yoshiaki) [JP/JP]; 〒164-8511 東京都 中野区 東中野 3 丁目 1 4 番 2 0 号 株式会社日立国際電気内 Tokyo (JP).
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ: 特願2002-276076 2002 年 9 月 20 日 (20.09.2002) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社日立国際電気 (HITACHI KOKUSAI ELECTRIC INC.) [JP/JP]; 〒164-8511 東京都 中野区 東中野 3 丁目 1 4 番 2 0 号 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE AND SUBSTRATE PROCESSING APPARATUS

(54) 発明の名称: 半導体装置の製造方法および基板処理装置



(57) Abstract: An oxidant supplying unit (30) comprises an ozonizer (31) for producing ozone (32), a bubbler (34) wherein deionized water (35) is kept and an ozone supplying pipe (33) for supplying ozone (32) from the ozonizer (31) is immersed in the deionized water (35) so as to form bubbles of ozone, and a supplying pipe (36) for supplying an oxidant (37) which contains OH produced by the ozone bubbles. The unit (30) is connected to a feeding pipe (18) of an oxide film forming apparatus (10). Since the oxidant which contains OH produced by the ozone bubbles in water has a strong oxidizing power, an oxide film can be formed over a wafer at relatively low temperatures in a short time. Since no plasma is used, a semiconductor device or a circuit pattern previously formed on the wafer can be prevented from being damaged by a plasma. Consequently, the oxide film forming apparatus is improved in the throughput, performance and reliability.

(57) 要約: 酸化膜形成装置 (10) の導入管 (18) には、オゾン (32) を生成するオゾナイザ (31) と、脱イオン水 (35) が貯留されオゾナイザ (31) のオゾン (32) を供給するオゾン供給管 (33) が脱イオン水 (35) の中に浸漬されてバブリングされるバブラ (34) と、オゾン (32) のバブリングで生成した OH^{*} を含む酸化剤 (37) を供給する供給管 (36) とを備えた酸化剤供給装置 (30) が、接続されている。オゾンを水中でバブリングして生成した OH^{*} を含む酸化剤は強力な酸化力を有するので、ウエハに酸化膜を比較的に低温で短時間に形成できる。プラズマを使用せずに済むので、ウエハに先に形成された半導体素子や回路パターン等にプラズマダメージを与えるのを未然に回避できる。酸化膜形成装置のスループットや性能および信頼性を向上できる。



(74) 代理人: 梶原 辰也 (KAJIWARA, Tatuya); 〒160-0023
東京都 新宿区 西新宿 8 丁目 9 番 5 号セントラル西
新宿 1-201 号 Tokyo (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

半導体装置の製造方法および基板処理装置

技術分野

本発明は、半導体装置の製造方法に関し、例えば、半導体集積回路装置（以下、ＩＣという。）の製造方法において、ＩＣが作り込まれる半導体ウェハ（以下、ウェハという。）に酸化膜を形成する酸化膜形成工程や、エッチング工程や、基板表面洗浄工程や、ＣＶＤによる薄膜形成工程や、処理室内のクリーニング工程に利用して有効な技術に関する。

背景技術

従来のＩＣの製造工程における熱酸化による酸化膜形成工程においては、酸化膜は酸素が使用された高温の熱処理によりウェハに形成されている（例えば、特開平７－１７６４９８号公報参照）。ところが、ＩＣの高集積化に伴って半導体素子や回路パターンの寸法の微細化が進み、ウェハに対する高温の熱処理がウェハに先に形成された半導体素子の特性や材質を変化させることが懸念されるために、熱処理温度は低下させることが望まれている。このような傾向の中で、酸化膜を形成する際の熱処理温度を低下させることのできる酸化剤として、オゾン（ O_3 ）が有望視されている。例えば、酸素を使用した酸化膜形成工程における熱処理温度は、 $700 \sim 1000^{\circ}C$ の高温度になるが、オゾンを使用した酸化膜形成工程においては、熱処理温度を $500^{\circ}C$ 以下とすることが試みられている。

また、従来のＩＣの製造工程における酸化膜形成工程を $500^{\circ}C$ 以下の低温下で実施する酸化膜形成方法としては、プラズマを利用して反応種や酸素を活性化させ、ウェハを酸化させる方法がある。

オゾンを使用した酸化膜形成方法においては、低い温度の下では十分な酸化速度が得られないので、熱処理温度は $400^{\circ}C$ 程度以上に設定する必要がある。ところが、 $400^{\circ}C$ 以上の熱処理温度においては、オゾンが分解されてしまうので、オゾンによる酸化効果がなくなってしまうという問題点がある。つまり、オゾ

ンの酸化力は熱処理温度の低温化を補うほど強くなく、新たな酸化剤の登場が待ち望まれている。

また、プラズマを利用して反応種や酸素を活性化させてウエハを酸化させる酸化膜形成方法においては、プラズマの衝撃によってウエハに先に形成された半導体素子や回路パターン等にダメージが加えられてしまう問題点がある。

本発明の目的は、低温下において酸化膜を形成することができる酸化膜形成技術および半導体装置の製造方法を提供することにある。

発明の開示

本願において開示される発明のうち代表的なものは、次の通りである。

1. 被処理物を処理室内に搬入するステップと、オゾンを少なくとも水素原子を含む液体中でバブリングすることにより活性な気体を生成するステップと、前記生成した気体を処理室内に供給して被処理物を処理するステップと、処理後の被処理物を処理室から搬出するステップとを有し、前記被処理物を処理するステップにおける処理温度を前記水素原子を含む液体の温度よりも大きくすることを特徴とする半導体装置の製造方法。
2. 被処理物を処理室内に搬入するステップと、オゾンを少なくとも水素原子を含む液体中でバブリングすることにより活性な気体を生成するステップと、前記生成した気体を処理室内に供給して被処理物を処理するステップと、処理後の被処理物を処理室から搬出するステップとを有し、前記被処理物を処理するステップにおける処理温度を100～500℃とすることを特徴とする半導体装置の製造方法。
3. 被処理物を処理室内に搬入するステップと、オゾンを少なくとも水素原子を含む液体中でバブリングすることにより活性な気体を生成するステップと、前記生成した気体を処理室内に供給して被処理物に酸化膜を形成するステップと、処理後の被処理物を処理室から搬出するステップと、を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。
4. 被処理物を処理室内に搬入するステップと、オゾンを少なくとも水素原子を含む液体中でバブリングすることにより活性な気体を生成するステップと、

前記生成した気体を処理室内に供給して被処理物に形成された酸化膜をエッチングするステップと、処理後の被処理物を処理室から搬出するステップと、を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

5. 被処理物を処理室内に搬入するステップと、オゾンを少なくとも水素原子を含む液体中でバブリングすることにより活性な気体を生成するステップと、前記生成した気体と原料ガスとを処理室内に供給して熱CVD法により被処理物の上に膜を形成するステップと、処理後の被処理物を処理室から搬出するステップと、を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。
6. 被処理物を処理室内に搬入するステップと、処理室内で被処理物を処理するステップと、処理後の被処理物を処理室から搬出するステップと、オゾンを少なくとも水素原子を含む液体中でバブリングすることにより活性な気体を生成するステップと、生成した気体を被処理物を搬出した処理室内に供給して処理室内の汚染物質を除去するステップと、を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。
7. 前記第1項において、前記被処理物を処理するステップでは、被処理物に酸化膜を形成するか、前記生成した気体と原料ガスとを含んだ雰囲気中で熱CVD法により被処理物の上に膜を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。
8. 前記第1項において、前記被処理物を処理するステップでは、被処理物の表面上に形成された酸化膜をエッチングするか、被処理物としての半導体または金属をエッチングするか、被処理物の表面上に形成された自然酸化膜もしくは有機汚染物質もしくは金属汚染物質を除去することを特徴とする半導体装置の製造方法。
9. 前記第7項において、前記被処理物を処理するステップにおける処理温度を100～500℃とすることを特徴とする半導体装置の製造方法。
10. 前記第8項において、前記被処理物を処理するステップにおける処理温度を50～400℃とすることを特徴とする半導体装置の製造方法。
11. 前記第2項において、前記被処理物を処理するステップでは、被処理物に酸化膜を形成するか、前記生成した気体と原料ガスとを含んだ雰囲気中で熱

CVD法により被処理物の上に膜を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

12. 前記第1項において、前記活性な気体を生成するステップでは、水酸基（OH）ラジカルを生成することを特徴とする半導体装置の製造方法。
13. 前記第1項において、前記活性な気体はOH基を含む気体であることを特徴とする半導体装置の製造方法。
14. 前記第1項において、オゾン进行バブリングする液体が、少なくとも水素原子（H）と酸素原子（O）とを含む液体であることを特徴とする半導体装置の製造方法。
15. 前記第1項において、オゾン进行バブリングする液体が、水（H₂O）であることを特徴とする半導体装置の製造方法。
16. 前記第1項において、オゾン进行バブリングする液体が、脱イオン水（純水）であることを特徴とする半導体装置の製造方法。
17. 前記第1項において、オゾン进行バブリングする液体が過酸化水素水（H₂O₂）であることを特徴とする半導体装置の製造方法。
18. 前記第1項において、オゾン进行バブリングする液体が、塩化水素（HCl）を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。
19. 前記第1項において、オゾン进行バブリングする液体が、少なくともOH基を含む液体であることを特徴とする半導体装置の製造方法。
20. 被処理物进行处理する処理室と、処理室内の被処理物を加熱するヒータと、オゾン进行生成するオゾナイザと、オゾナイザによって生成したオゾン进行少なくとも水素原子を含む液体中でバブリングさせることによって活性な気体进行生成するバブラと、バブラにおいて生成した前記活性な気体进行前記処理室に供給する供給管と、被処理物进行处理する際の処理温度が前記水素原子を含む液体の温度よりも大きくなるよう制御する制御手段と、进行有することを特徴とする基板处理装置。
21. 被処理物进行处理する処理室と、処理室内の被処理物を加熱するヒータと、オゾン进行生成するオゾナイザと、オゾナイザによって生成したオゾン进行少なくとも水素原子を含む液体中でバブリングさせることによって活性な気体进行

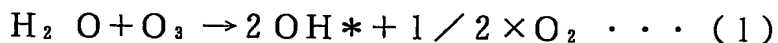
生成するバブラと、バブラにおいて生成した前記活性な気体を前記処理室に供給する供給管と、被処理物を処理する際の処理温度が $100 \sim 500^{\circ}\text{C}$ となるよう制御する制御手段と、を有することを特徴とする基板処理装置。

- 2 2. 被処理物を処理する処理室と、処理室内の被処理物を加熱するヒータと、オゾン生成するオゾナイザと、オゾナイザによって生成したオゾンを少なくとも水素原子を含む液体中でバブリングさせることによって活性な気体を生成するバブラと、バブラにおいて生成した前記活性な気体を前記処理室に供給する供給管とを有し、前記処理室内では被処理物に酸化膜を形成することを特徴とする基板処理装置。
- 2 3. 被処理物を処理する処理室と、処理室内の被処理物を加熱するヒータと、オゾン生成するオゾナイザと、オゾナイザによって生成したオゾンを少なくとも水素原子を含む液体中でバブリングさせることによって活性な気体を生成するバブラと、バブラにおいて生成した前記活性な気体を前記処理室に供給する供給管とを有し、前記処理室内では被処理物に形成された酸化膜をエッチングすることを特徴とする基板処理装置。
- 2 4. 被処理物を処理する処理室と、処理室内の被処理物を加熱するヒータと、オゾン生成するオゾナイザと、オゾナイザによって生成したオゾンを少なくとも水素原子を含む液体中でバブリングさせることによって活性な気体を生成するバブラと、バブラにおいて生成した前記活性な気体を前記処理室に供給する供給管と、半導体元素あるいは金属元素の少なくとも一つを含むガスを供給する供給管とを有し、前記処理室内では前記生成した気体と半導体元素あるいは金属元素の少なくとも一つを含むガスとを含んだ雰囲気中で熱CVD法により被処理物の上に半導体酸化膜あるいは金属酸化膜を形成することを特徴とする基板処理装置。

前記の課題である低温下での酸化膜の形成を可能にするためには、低温下においても十分な酸化力のある酸化剤が必要である。そこで、本発明者らは、自然界で最も強力な酸化力を有する酸化剤である OH^- （水酸基イオン）または OH^* （水酸基ラジカル）に着目し、この OH^* を効率よく生成して酸化剤として使用することにより、 500°C 以下の低温において酸化膜を形成することが可能とな

ることを究明した。

ところで、オゾン水を水に溶かすために、水へのオゾンのバブリングが一般に使用されている。しかし、本発明者らは、オゾン水を水の中でバブリングを行うことにより、 OH^* が生成される事実およびラジカル化した OH^* はバブリングによって大気中に放出される事実を究明した。オゾン水を水の中でバブリングした際のオゾンと水の反応式としては、次の式(1)が考えられる。



なお、 OH^* を生成する他の方法としては、水蒸気とオゾンとを混合させる方法が考えられる。しかし、この方法においては気相中の水分子とオゾンとが衝突して反応する確率が小さいので、 OH^* を効率的に生成することはできない。そこで、本発明者らは、オゾン水を水の中でバブリングして生成する方法を使用することにより、 OH^* をより一層効率的に生成して低温下での酸化膜の形成を達成するものとした。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の原理を説明するための実験装置を示す模式図である。

第2図は、その実験結果を示すグラフである。

第3図は、本発明の第一の実施の形態である酸化膜形成装置を示す側面断面図である。

第4図は、本発明の第二の実施の形態であるマルチチャンバ装置を示す一部省略平面断面図である。

第5図は、そのクリーニングユニットを示す側面断面図である。

第6図は、本発明の第三の実施の形態であるMOCVD装置を示す側面断面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明者らは、オゾン水を水の中でバブリングして生成した OH^* を含む気体の低温下での酸化力を究明するために、オゾンを脱イオン水中へバブリングして生成した気体を使用して被処理物としてのシリコンウエハに酸化膜を形成する実験

を行った。第1図は実験に使用された酸化膜形成装置を示している。第1図において、オゾナイザ1によって生成されたオゾン2はバブラ3A内の脱イオン水中3においてバブリングされる。バブリングによって生成されたOH*を含む気体（以下、酸化剤という。）4は供給管5により、石英からなるプロセスチューブ6によって形成された処理室7に導入される。処理室7は抵抗加熱式のヒータユニット8によって200℃、300℃、400℃、500℃に加熱される。被処理物としてのシリコンウエハ9は処理室8に設置された保持台によって保持される。

第2図は実験によって得られた酸化膜形成時間と酸化膜の膜厚との関係を示すグラフである。第2図において、横軸には酸化膜の形成時間（シリコンウエハをオゾンを脱イオン水中でバブリングして生成した気体に晒した時間。）（分）が取られ、縦軸には酸化膜の膜厚（nm）が取られている。実線の折れ線Aはオゾンを脱イオン水中へバブリングして生成した気体（以下、ウェットオゾンという。）を200℃に加熱された処理室に導入した場合、破線の折れ線Bはウェットオゾンを300℃に加熱された処理室に導入した場合、一点鎖線の折れ線Cはウェットオゾンを400℃に加熱された処理室に導入した場合、二点鎖線の折れ線Dはウェットオゾンを500℃に加熱された処理室に導入した場合をそれぞれ示している。□（四角）で示した点Eは比較のためにバブリングしないオゾン（以下、ドライオゾンという。）を400℃に加熱された処理室に導入した場合、+（十字）で示した点Fは比較のためにドライオゾンを500℃に加熱された処理室に導入した場合をそれぞれ示している。

第2図から明らかな通り、ウェットオゾンによる酸化膜形成方法の場合によれば、200℃、300℃、400℃、500℃という低温にもかかわらず、ドライオゾンによる酸化膜形成方法の場合に比べて六倍～四倍の酸化膜形成速度が得られている。このことから、オゾンを水中でバブリングすることによって活性な気体を生成するステップと、生成した気体を使用して被処理物を処理するステップとを備えていることを特徴とする半導体装置の製造方法によれば、ドライオゾンによる場合に比べて低い温度下（少なくとも200～500℃程度の温度下）において被処理物に酸化膜を形成し得ることが、実証されたことになる。

ところで、以上の実験に際して、第1図の実験装置における石英 (SiO_2) からなるプロセスチューブの排気口の近くに白い堆積物が観測された。この堆積物を分析したところ、酸化シリコン (SiO_2) の粉末であることが判明した。この酸化シリコンの粉末は、プロセスチューブがウェットオゾンによってエッチングされて気相中に運び出され、それが非加熱部分で冷やされて析出したものと、考察される。この考察から、オゾンを水中でバブリングすることによって活性な気体を生成するステップと、生成された気体を使用して被処理物を処理するステップとを備えていることを特徴とする半導体装置の製造方法によれば、酸化シリコンをエッチングし得ることが、究明されたことになる。

第3図は、本発明に係る半導体装置の製造方法における酸化膜形成工程が実施されるバッチ式ホットウォール形酸化膜形成装置（以下、酸化膜形成装置という。）を示している。

まず、第3図に示された酸化膜形成装置10について説明する。酸化膜形成装置10は互いに同心円に配置されて筐体11に垂直に支持された均熱管12と反応管（プロセスチューブ）13とを備えている。外側に配置された均熱管12は炭化シリコン (SiC) 等の耐熱性材料が使用されて、上端が閉塞し下端が開いた円筒形状に形成されている。内側に配置された反応管13は石英 (SiO_2) 等の耐熱性材料が使用されて、上端が閉塞し下端が開いた円筒形状に形成されており、円筒の中空部は処理室14を形成している。反応管13の天井壁には複数の吹出口15が開設されており、天井壁の上には拡散部16が吹出口15を被覆するように突設されている。拡散部16には連絡管17の上端が接続されており、連絡管17の中間部は反応管13の外周面に沿って配管され、その下端は反応管13の下端部において径方向に配管された導入管18に接続されている。反応管13の下端部には排気管19の一端が接続されており、排気管19の他端はポンプ等からなる排気装置（図示せず）に接続されている。

均熱管12の外側にはヒータユニット20が同心円に配されて配置されており、ヒータユニット20は筐体11に垂直に支持されている。ヒータユニット20は処理室14を全体にわたって均一または所定の温度分布に加熱するように構成されている。均熱管12の内側であって反応管13の外側（均熱管12と反応管

13の間)には処理室14の温度を計測する熱電対21が垂直に敷設されており、ヒータユニット20は熱電対21の計測結果に基づいてフィードバック制御されるように構成されている。

反応管13の下端開口部には、例えば、石英によって円盤形状に形成されたベース22が配置されており、ベース22は反応管13の下端面にシールリング23を介して密着することにより処理室14を気密封止するように構成されている。ベース22は円盤形状に形成されたシールキャップ24の上に取り付けられており、シールキャップ24には回転機構としての回転軸25が垂直に挿通されている。ベース22の上には断熱キャップ26が垂直に設置されており、断熱キャップ26の上にはポート27が垂直に設置されている。回転軸25は断熱キャップ26およびポート27を回転させるように構成されている。ポート27は多数枚の被処理物としての基板すなわちウエハ29を中心を揃えて水平に配置した状態で保持するように構成されている。シールキャップ24はポートエレベータ28によって垂直に昇降されるように構成されている。

導入管18には流量制御手段としてのマスフローコントローラ(MFC)38を介してオゾンを経イオン水(純水)中においてバブリングさせて生成された酸化剤を供給する酸化剤供給装置30が接続されている。酸化剤供給装置30はオゾン32を生成するオゾナイザ31と、脱イオン水35が貯留されておりオゾナイザ31によって生成されたオゾン32を供給するオゾン供給管33の吹出口が脱イオン水35の中に浸漬されてバブリングされるバブラ34と、オゾン32が脱イオン水35の中においてバブリングされて生成されたOH^{*}(OHラジカル)を含む酸化剤37をバブラ34から導入管18に供給する供給管36とを備えている。バブラ34にはバブラ34内の脱イオン水35を加熱するヒータ39が敷設されており、ヒータ39によりバブリングの際に脱イオン水35を加熱状態とすることもできるように構成されている。バブリングの際の脱イオン水35の温度は、室温とするのがよいが、室温以上としてもよい。例えば、沸騰するような温度としても構わない。なお、バブリングに用いる液体としては、特に、脱イオン水(純水)が好ましい。純水が好ましいのは、純水中には不純物が極めて少なく、バブリングの際に、オゾンが水中の不純物に消費されるのを防ぐことがで

き、効率的にOHラジカルを発生させることができるからである。また、不純物が少ないことから、質の良い酸化膜すなわち電気的特性が良好で安定性の高い膜を形成することができるというメリットもある。

酸化膜形成装置10は温度コントローラ30Aを備えている。温度コントローラ30Aにはヒータユニット20、熱電対21およびヒータ39が接続されており、温度コントローラ30Aはウエハを酸化する際の処理温度がバブラ34内の脱イオン水35の温度よりも大きくなるように、また、100～500℃になるように、ヒータユニット20およびヒータ39を制御する。

以下、前記構成に係る酸化膜形成装置による本発明の一実施の形態であるICの製造方法における酸化膜形成工程を説明する。

酸化膜を形成すべきシリコンウエハ（以下、ウエハという。）29は、ポート27にウエハ移載装置（図示せず）によって装填（ウエハチャージング）される。指定された枚数のウエハ29がポート27に装填されると、ポート27はポートエレベータ28によって上昇されて反応管13の処理室14に搬入（ポートローディング）される。ポート27が上限に達すると、シールキャップ24、ベース22が、シールリング23を介して反応管13の下端部と密着し、反応管13をシール状態に閉塞するため、処理室14は気密に閉じられた状態になる。気密に閉じられると、処理室14は所定の圧力に排気管19によって排気され、ヒータユニット20によって100℃～500℃の酸化膜形成方法としては比較的低い所定の温度に加熱される。なお、このとき、ヒータユニット20は処理室14内の温度が所定の温度となるように、熱電対21の計測結果に基づいてコントローラ30Aによりフィードバック制御される。また、断熱キャップ26およびポート27が回転軸25によって回転される。

続いて、オゾンを経脱イオン水中においてバブリングさせて生成されたOH*を含む酸化剤37が、酸化剤供給装置30からマスフローコントローラ38を介して導入管18および連絡管17を経由して処理室14に供給される。すなわち、オゾナイザ31はオゾン32をオゾン供給管33の吹出口から脱イオン水35の中へ吹き出してバブリングさせる。オゾン32が脱イオン水35においてバブリングされると、前述した（1）式により、OH*を含む酸化剤37が生成し、バ

ブラ 34 内の脱イオン水 35 の上方空間に放出する。この際、脱イオン水 35 があると、(1) 式の反応が効果的に起こる。また、このとき、処理温度がバブリングする脱イオン水 35 の温度よりも高くなるように、ヒータユニット 20 およびヒータ 39 が温度コントローラ 30A によって制御される。バブラ 34 内の脱イオン水 35 の上方空間に放出した酸化剤 37 はバブラ 34 から供給管 36 によって取り出され、マスフローコントローラ 38 を介して導入管 18 に供給される。導入管 18 に供給された酸化剤 37 は連絡管 17 を流れて拡散部 16 の内部室に至り、拡散部 16 の内部室において拡散して吹出口 15 から処理室 14 にシャワー状に吹き出す。なお、酸化剤 37 は、マスフローコントローラ 38 により所定の流量となるように制御された状態で供給される。

処理室 14 に供給された酸化剤 37 は排気管 19 の排気力によって処理室 14 を流下しながらウエハ 29 に接触して行くことによって、ウエハ 29 に酸化膜を形成する。この際、ポート 27 が回転していることにより、酸化剤 37 はウエハ 29 の面内において均等に接触するので、ウエハ 29 に形成される酸化膜の膜厚分布は面内において均一になる。なお、この酸化膜の形成には酸化反応および熱 CVD 反応のいずれか一方または両方が寄与していると、考えられる。具体的には、初期の数分間は酸化反応が主体となっており、残りの時間は CVD (堆積) が主体となっているものと、考えられる。

ここで、酸化剤供給装置 30 によって供給される酸化剤 37 は前述した通りに強力な酸化力を有する OH* を含んでいるので、酸化膜生成方法の処理温度としては比較的到低温の 500℃ 以下であっても、ウエハ 29 に大きな酸化膜形成速度をもって酸化膜を形成することができ、酸化膜を短時間で形成することができる。なお、処理温度が 500℃ よりも高い温度になると、ウエハ 29 に既に形成された半導体素子や回路パターンに悪影響が及ぶので好ましくない。また、処理温度が 100℃ よりも低い温度になると、酸化反応、CVD 反応のいずれも生じにくくなるために好ましくない。したがって、処理温度は 100℃ 以上、500℃ 以下に設定することが望ましい。

そして、予め設定された処理時間が経過すると、ポート 27 がポートエレベータ 28 によって下降されることにより、処理済みウエハ 29 を保持したポート 2

7が処理室14から元の待機位置に搬出（ポートアンローディング）される。

以降、前述した作用が繰り返されてウエハ29が酸化膜形成装置10によってバッチ処理されて行く。

前記実施の形態によれば、次の効果が得られる。

1. オゾンを水中へバブリングさせてOH*を含む酸化剤を生成し、この酸化剤を処理室に供給することにより、酸化膜形成方法の処理温度としては比較的到低温の500℃以下であってもウエハに大きな酸化膜形成速度をもって酸化膜を形成することができるので、ウエハに酸化膜を比較的到低温下で短時間に形成することができる。

2. オゾンを水中にバブリングさせてOH*を含む酸化剤を生成することにより、水蒸気とオゾンとを混合させることによってOH*を生成する場合に比べて、OH*を効率的に生成することができるので、OH*を利用した酸化膜形成方法の実現を達成することができる。

3. OH*はオゾンのように400℃以上の高温下でも分解しないことにより、OH*を含む酸化剤は十分な酸化膜形成速度が得られる400℃以上の温度下でも強力な酸化力を発揮することができるので、ウエハに先に形成された半導体素子や回路パターンに悪影響が及ばない最も高い温度（例えば、500℃）をもって、ウエハに酸化膜を短時間に形成することができる。なお、100℃よりも低い温度で処理を行うように設定すると、酸化反応、CVD反応が生じにくくなるために好ましくない。

4. オゾンを水中へバブリングさせてOH*を含む酸化剤を生成し、この酸化剤を処理室に供給して酸化膜を形成することにより、プラズマを使用せずに済むので、ウエハに先に形成された半導体素子や回路パターン等にプラズマダメージを与えるのを未然に回避することができる。

5. 前記1～4により、酸化膜形成装置のスループットや性能および信頼性を向上させることができる。

6. オゾンを不純物を殆ど含まない脱イオン水の中へバブリングすることにより、バブリングの際にオゾンが水中の不純物に消費されることを抑制することができるので、OH*の生成を効果的に起こさせることができる。また、不純物が少

ないことから、質の良い膜を形成することができる。

次に、本発明の第二の実施形態である I C の製造方法を説明する。

I C の最小加工寸法が $0.1\ \mu\text{m}$ 以下になると、ゲート工程やコンタクト形成工程においては、本処理である成膜処理（ステップ）の前に前処理ステップとして、被処理物としての基板（ウェハ）の表面上の自然酸化膜や有機物汚染原因物質および金属汚染原因物質を除去する基板表面クリーニング処理（ステップ）を連続的に実施する必要がある。本実施の形態に係る I C の製造方法はこの前処理ステップに特徴を有するものである。すなわち、ウェハをロードロック室からクリーニングユニットに搬送して前洗浄処理を実施した後に、CVD ユニットへ大気中にウェハを出すことなく連続して搬送して本処理である成膜処理を実施する方法である。

ところで、コンタクト形成工程の前洗浄処理を実施する従来のクリーニング装置としては、プラズマ励起させたエッチングガスを流すものや、エッチングガスを紫外線励起したものがある。しかし、コンタクトパターンのアスペクト比が大きくなったり形状が複雑になったりすると、従来のこの種のクリーニング装置においては、エッチングガスがホールの上で消費されてしまい、ホールの底まで届かなかったり、紫外線がホールの底まで届かない場合がある。また、圧力を低く設定して活性種の平均自由行程（mean free path）を延ばすことにより、アスペクト比の高いコンタクトパターンのホールの底まで行き渡らせる工夫が、考えられる。しかしながら、プラズマは圧力が比較的に高い領域でなければ励起しないために、採用することができない。これに対し、本発明に係るオゾン在水中でバブリングして生成した OH^* を含む気体は、圧力を低く設定して平均自由行程を延ばしたり、分圧を上げて使用することにより、アスペクト比が大きいコンタクトパターンや形状が複雑なコンタクトパターンであっても底まで行き渡らせることができる。

本実施の形態に係る I C の製造方法は、第 4 図に示されたマルチチャンバ装置によって実施されるコンタクト形成工程を備えており、オゾン在水中へバブリングさせて生成した OH^* を含む気体のエッチング特性を利用して基板表面上の自然酸化膜や有機物汚染原因物質および金属汚染原因物質を除去する前洗浄ステッ

プ（クリーニング工程）が実施されるものとして構成されている。

第4図に示されたマルチチャンバ装置40は、大気圧未満の圧力（以下、負圧という。）に耐えるロードロックチャンバ構造に構成された第一のウエハ移載室（以下、負圧移載室という。）41を備えており、負圧移載室41の筐体42は平面視が七角形で上下両端が閉塞した箱形状に形成されている。負圧移載室41の中央部には、負圧下でウエハ29を移載するウエハ移載装置（以下、負圧移載装置という。）43が設置されており、負圧移載装置43はスカラ形ロボット（selective compliance assembly robot arm。SCARA）によって構成されている。

負圧移載室筐体42の七枚の側壁のうち正面側に位置する側壁には、搬入用予備室（以下、搬入室という。）44および搬出用予備室（以下、搬出室という。）45がそれぞれ隣接して連結されている。搬入室44の筐体および搬出室45の筐体はそれぞれ平面視が略菱形で上下両端が閉塞した箱形状に形成され、負圧に耐え得るロードロックチャンバ構造に構成されている。搬入室44および搬出室45の前側には、大気圧以上の圧力（以下、正圧という。）を維持可能な構造に構成された第二のウエハ移載室（以下、正圧移載室という。）46が隣接して連結されており、正圧移載室46の筐体は平面視が横長の長方形で上下両端が閉塞した箱形状に形成されている。正圧移載室46には正圧下でウエハ29を移載するウエハ移載装置（以下、正圧移載装置という。）47が設置されており、正圧移載装置47はスカラ形ロボットによって構成されている。正圧移載装置47は正圧移載室46に設置されたエレベータによって昇降されるように構成されているとともに、リニアアクチュエータによって左右方向に往復移動されるように構成されている。

搬入室44と正圧移載室46との境にはゲートバルブ48が設置されており、搬出室45と正圧移載室46との境にはゲートバルブ49が設置されている。正圧移載室46の左側部分にはノッチ合わせ装置50が設置されている。正圧移載室46の正面壁には三つのウエハ搬入搬出口51、52、53が左右方向に並べられて開設されており、ウエハ搬入搬出口51、52、53はウエハ29を正圧移載室46に対して搬入搬出し得るように構成されている。これらのウエハ搬入

搬出口51、52、53にはポッドオープナ54がそれぞれ設置されている。ポッドオープナ54はポッド57を載置する載置台55と、載置台55に載置されたポッド57のキャップを着脱するキャップ着脱機構56とを備えており、載置台55に載置されたポッド57のキャップをキャップ着脱機構56によって着脱することにより、ポッド57のウエハ出し入れ口を開閉するようになっている。ポッドオープナ54の載置台55に対してはポッド57が、図示しない工程内搬送装置(RGV)によって供給および排出されるようになっている。

負圧移載室筐体42の背面側に位置する四枚の側壁には、第一CVDユニット61、第二CVDユニット62、アニールユニット63およびクリーニングユニット64がそれぞれ隣接して連結されている。第一CVDユニット61および第二CVDユニット62は枚葉式CVD装置によって構成されており、アニールユニット63は枚葉式熱処理装置によって構成されている。クリーニングユニット64はオゾン在水中へバブリングさせて生成したOH*を含む気体のエッチング特性を利用して自然酸化膜や有機物汚染原因物質および金属汚染原因物質を除去する前洗浄ステップ(クリーニング工程)が実施されるものとして、第5図に示されているように構成されている。

第5図に示されているように、クリーニングユニット64は石英等の耐蝕性を有する耐熱材料が使用されて形成されたプロセスチューブ71を備えており、プロセスチューブ71はウエハ29をクリーニング処理する処理室72を形成している。処理室72にはウエハ29を水平に保持する保持台73が設置されている。プロセスチューブ71の負圧移載室41との境にはウエハ搬入搬出口74が開設されており、ウエハ搬入搬出口74はゲートバルブ75によって開閉されるように構成されている。プロセスチューブ71には排気管76の一端が処理室72に連通するように接続されており、排気管76の他端は真空ポンプ等からなる排気装置(図示せず)に接続されている。プロセスチューブ71の外部には処理室72を加熱するヒータユニット77が設置されている。プロセスチューブ71にはオゾンを通イオン水中においてバブリングさせて生成された気体(以下、エッチングガスという。)を処理室72に供給するエッチングガス供給装置80が接続されている。エッチングガス供給装置80はオゾン82を生成するオゾナイザ

81と、脱イオン水85が貯留されておりオゾナイザ81によって生成されたオゾン82を供給するオゾン供給管83の吹出口が脱イオン水85の中に浸漬されてバブリングされるバブラ84と、オゾン82が脱イオン水85の中においてバブリングされて生成されたOH*を含むエッチングガス87を処理室72に供給する供給管86とを備えている。エッチングガス供給装置80と処理室72の間にはエッチングガスの流量を制御する流量制御手段としてのマスフローコントローラ(MFC)88が設けられている。バブラ84にはバブラ84内の脱イオン水85を加熱するヒータ89が敷設されており、ヒータ89によりバブリングの際に脱イオン水85を加熱状態とすることもできるように構成されている。バブリングの際の脱イオン水85の温度は、室温とするのがよいが、室温以上としてもよい。例えば、沸騰するような温度としても構わない。

クリーニングユニット64は温度コントローラ80Aを備えている。温度コントローラ80Aにはヒータユニット77およびヒータ89が接続されており、温度コントローラ80Aはウエハをクリーニングする際の処理温度がバブラ84内の脱イオン水85の温度よりも大きくなるように、また、50~400℃になるように、ヒータユニット77およびヒータ89を制御する。

以下、前記構成に係るマルチチャンバ装置を使用したICの製造方法におけるコンタクト形成工程をクリーニングステップを主体にして説明する。

ポッド57はポッドオープナ54の載置台55の上に工程内搬送装置から受け渡されて載置される。ポッド57のキャップがキャップ着脱機構56によって取り外され、ポッド57のウエハ出し入れ口が開放される。ポッド57がポッドオープナ54により開放されると、正圧移載室46に設置された正圧移載装置47はポッド57からウエハ29を一枚ずつ順次にピックアップし、搬入室44に搬入(ウエハローディング)し、一台のポッド57に収納された二十五枚のウエハ29を搬入室用仮置き台に移載して行く。ウエハ29の搬入室44への搬入が完了すると、ゲートバルブ48によって閉じられ、搬入室44が排気装置(図示せず)によって負圧に排気される。

搬入室44が予め設定された圧力値に減圧されると、負圧移載室41側の搬入口がゲートバルブによって開かれるとともに、クリーニングユニット64のウエ

ハ搬入搬出口74がゲートバルブ75によって開かれる。続いて、負圧移載室41の負圧移載装置43は搬入室44からウエハ29を一枚ずつピックアップして負圧移載室41に搬入し、クリーニングユニット64の処理室72へウエハ搬入搬出口74を通して搬入（ウエハローディング）するとともに、処理室72の保持台73の上に移載（セッティング）する。ウエハ29の保持台73への移載が終了すると、クリーニングユニット64のウエハ搬入搬出口74がゲートバルブ75によって閉じられる。

処理室72が閉じられると、処理室72は所定の圧力に排気管76によって排気され、50℃～500℃、好ましくは、50～400℃の所定の処理温度に温度コントローラ80Aの制御によるヒータユニット77によって加熱される。続いて、オゾンを経イオン水中においてバブリングさせて生成されたOH*を含むエッチングガス87が、エッチングガス供給装置80からマスフローコントローラ88を介して処理室72に供給される。すなわち、オゾナイザ81はオゾン82をオゾン供給管83から脱イオン水85の中へ吹き出してバブリングさせる。この際、バブリングする脱イオン水85の温度よりも処理温度が高くなるように、ヒータユニット77およびヒータ89が温度コントローラ80Aによって制御される。オゾン82が脱イオン水85においてバブリングされると、OH*を含むエッチングガス87が生成し、バブラ84内の脱イオン水85の上方空間に放出する。バブラ84内の脱イオン水85の上方空間に放出したエッチングガス87はバブラ84から供給管86によって取り出され、マスフローコントローラ88により所定の流量となるよう制御されて、処理室72に供給される。処理室72に供給されたエッチングガス87はウエハ29の表面に接触することにより、ウエハ29の表面に形成された自然酸化膜や有機物汚染原因物質および金属汚染原因物質をエッチングして除去（クリーニング）する。ここで、エッチングガス供給装置80によって供給されるエッチングガス87は前述した通りに強力な酸化力を有するOH*を含んでいるので、ウエハ29の表面に形成された自然酸化膜や有機物汚染原因物質および金属汚染原因物質をエッチングして除去することができる。

なお、処理温度が50℃よりも低い温度もしくは400℃よりも高い温度では

、エッチング反応が生じにくくなるために好ましくない。したがって、エッチングを行う場合の処理温度は50℃以上、400℃以下の温度に設定することが望ましい。

クリーニングユニット64において予め設定されたクリーニング処理時間が経過し、クリーニングが終了すると、クリーニング済みのウェハ29は負圧移載装置43によってクリーニングユニット64から負圧に維持された負圧移載室41に搬出（ウェハアンローディング）される。クリーニング済みのウェハ29がクリーニングユニット64から負圧移載室41に搬出されると、第一CVDユニット61のウェハ搬入搬出口がゲートバルブによって開かれる。続いて、負圧移載装置43はクリーニングユニット64から搬出したウェハ29を第一CVDユニット61へ搬入する。ウェハ29のクリーニングユニット64から第一CVDユニット61への移替え作業が完了すると、第一CVDユニット61がゲートバルブによって閉じられる。

その後、第一CVDユニット61においては、処理室が気密に閉じられた状態で所定の圧力となるように排気管によって排気され、ヒータユニットによって所定の温度に加熱され、所定の原料ガスがガス導入管によって所定の流量だけ供給されることにより、予め設定された処理条件に対応する所望の第一膜がウェハ29に形成される。第一CVDユニット61において予め設定された成膜処理時間が経過すると、第一膜を成膜済みのウェハ29は負圧移載装置43によって第一CVDユニット61からピックアップされ、負圧に維持されている負圧移載室41に搬出（ウェハアンローディング）される。処理済みのウェハ29が第一CVDユニット61から負圧移載室41に搬出されると、第二CVDユニット62のウェハ搬入搬出口がゲートバルブによって開かれる。続いて、負圧移載装置43は第一CVDユニット61から搬出したウェハ29を第二CVDユニット62に搬入する。

第二CVDユニット62では第一CVDユニット61における処理と同様の処理が行われることにより、第二膜が形成される。その後、第二膜を成膜済みのウェハ29は負圧移載装置43により、第二CVDユニット62より負圧移載室41を介してアニールユニット63へ搬送される。アニールユニットでは所定の雰

囲気、所定の温度によりアニールが行われる。

以上の作動が繰り返されることにより、搬入室44に一括して搬入された二十五枚のウエハ29についてクリーニングユニット64による基板表面洗浄処理、第一CVDユニット61による第一膜成膜処理、第二CVDユニット62による第二膜成膜処理およびアニールユニット63による熱処理（thermal treatment）が順次に実施されて行く。二十五枚のウエハ29について一連の所定の処理が完了すると、処理済みのウエハ29は空のボッド57に戻される。

前記実施の形態によれば、次の効果が得られる。

1. オゾンを水中でバブリングして生成したOH*を含むエッチングガスは、アスペクト比が大きいコンタクトパターンや形状が複雑なコンタクトパターンであっても底まで行き渡らせることができるので、アスペクト比が大きいコンタクトパターンや形状が複雑なコンタクトパターンの底の表面に形成された自然酸化膜や有機物汚染原因物質および金属汚染原因物質をエッチングして確実に除去することができる。

2. オゾンを水中へバブリングさせてOH*を含むエッチングガスを生成し、このエッチングガスを処理室に供給することにより、プラズマを使用せずに済むので、ウエハに先に形成された半導体素子や回路パターン等にプラズマダメージを与えるのを未然に回避することができる。

本発明の第三の実施の形態としては、熱CVD反応によって半導体酸化膜（例えば、SiO₂）や金属酸化膜（例えば、ZrO₂、HfO₂、Ta₂O₅等）等の薄膜を形成する工程を備えたICの製造方法がある。本実施の形態に係る薄膜を形成する工程は、第6図に示されたMOCVD（Metal Organic Chemical Vapor Deposition）装置90によって実施される。第6図に示されたMOCVD装置90は処理室92を形成したプロセスチューブ91を備えており、処理室92にはウエハ29を水平に保持する保持台93が設置されている。プロセスチューブ91の側壁にはゲートバルブ95によって開閉されるウエハ搬入搬出口94が開設されており、プロセスチューブ91の他の位置には処理室92を排気する排気管96が接続されている。プロセスチューブ91の外には処理室92を加熱するヒータユニット97が設置されている。プロセスチューブ91には原料ガス

を処理室 9 2 に供給する原料ガス供給管 9 8 が接続されており、原料ガス供給管 9 8 には気化器 9 9、液体流量コントローラ 1 0 0、液体原料容器 1 0 1 が処理室 9 2 側から順に介設されている。プロセスチューブ 9 1 の他の位置には酸化剤供給装置が接続されている。この酸化剤供給装置は第一の実施の形態における酸化剤供給装置 3 0 と同様に構成されているので、同一の符号を付して構成の説明を省略する。

本実施の形態においては、原料ガス供給管 9 8 からの原料ガス（例えば、半導体元素を含むガスや、半導体元素や金属元素を含む液体原料を気化させたガス）と、オゾンを水中でバブリングして生成した OH^* を含む酸化剤供給装置 3 0 からの気体（酸化剤）とを、ウェハ 2 9 を収容した処理室 9 2 に供給し、 $100 \sim 500^\circ\text{C}$ の所定の温度および所定の圧力に維持することにより CVD 反応がなされる。この際、処理温度がバブリングする脱イオン水 3 5 の温度よりも高い所定の温度となるように、ヒータユニット 9 7 およびヒータ 3 9 が温度コントローラ 3 0 A によって制御される。この原料ガスと気体との CVD 反応により、半導体酸化膜や金属酸化膜がウェハ 2 9 の上に形成される。

なお、 SiO_2 等の半導体酸化膜を形成する場合に用いる半導体元素を含む原料ガスとしては、 SiH_4 、 Si_2H_6 、 SiH_2Cl_2 、 SiCl_4 等のシラン系ガスが挙げられる。

また、 SiO_2 等の半導体酸化膜、 ZrO_2 、 HfO_2 、 Ta_2O_5 等の金属酸化膜を形成する場合に用いる半導体元素を含む液体原料、金属元素を含む液体原料としては、

TEOS（テトラエトキシラン（ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ））、

BTBAS（ビスターシャリーブチルアミノシラン（ $\text{SiH}_2(\text{NH}(\text{C}_4\text{H}_9))_2$ ））、

Si-(MMP)4（テトラキス（1-メトキシ-2-メチル-2-プロポキシ）シリコン（ $\text{Si}[\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCH}_3]_4$ ））、

Zr-(MMP)4（テトラキス（1-メトキシ-2-メチル-2-プロポキシ）ジルコニウム（ $\text{Zr}[\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCH}_3]_4$ ））、

Hf-(MMP)4（テトラキス（1-メトキシ-2-メチル-2-プロポキシ

) ハフニウム ($\text{Hf} [\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCH}_3]_4$))、
 PET (ペンタエトキシタantal ($\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$))、
 テトラキスジエチルアミドハフニウム ($\text{Hf} [\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$))、
 テトラキスジメチルアミドハフニウム ($\text{Hf} [\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$))、
 テトラキスメチルエチルアミドハフニウム ($\text{Hf} [\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)]_4$))、
 テトラキスジエチルアミドシリコン ($\text{Si} [\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$))、
 テトラキスジメチルアミドシリコン ($\text{Si} [\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$))、
 テトラキスメチルエチルアミドシリコン ($\text{Si} [\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)]_4$))、
 トリスジエチルアミドシリコン ($\text{H-Si} [\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$))、
 トリスジエチルアミドシリコン ($\text{H-Si} [\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$))、
 トリスメチルエチルアミドシリコン ($\text{H-Si} [\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)]_3$))

等が挙げられる。

また、ウエハを処理する際の処理温度をCVD反応が生じる温度よりもさらに低くして、原料ガスと酸化剤 (O_3 を水中でバブリングして生成した気体) とをウエハに対して交互に供給するようにして、ALD (Atomic Layer Deposition) 法により成膜を行うようにしてもよい。その場合、ウエハ上では、次のような反応が生じることとなる。すなわち、原料が分解しない程度の温度で原料ガスをウエハ上に供給することにより、原料ガスが未反応のままウエハ表面上に吸着 (付着) する。その後、原料が吸着したウエハに対して酸化剤 (O_3 を水中でバブリングして生成した気体) を供給することにより、ウエハ表面上に吸着した原料と酸化剤とが反応し、ウエハ表面上に強制的に膜が形成される。これを繰り返すことにより、ウエハ上に1原子層ずつ膜を形成することが可能となる。このとき、原料ガス供給工程と酸化剤供給工程との間に、不活性ガス (N_2) 等によるパージや真空引き等を行うガス置換工程を設けるようにするのが好ましい。すなわち、(原料ガス供給工程→ガス置換工程→酸化剤供給工程→ガス置換工程) を1サイクルとし、これを複数回繰り返すサイクル処理を行

うようにするのが好ましい。

本発明の第四の実施の形態としては、酸化シリコンをエッチングする工程を備えたICの製造方法がある。本実施の形態におけるエッチング装置は、第二の実施の形態におけるクリーニングユニット64と同様に構成されている。本実施の形態においては、オゾンを水中でバブリングして生成したOH*を含む気体（エッチングガス）が反応室（エッチング室）に供給され、50～400℃の所定の温度および所定の圧力で所定時間保持することにより、SiO₂がエッチングされる。オゾンを水中でバブリングして生成したOH*を含むエッチングガスは、前述した通り酸化シリコンに対しエッチング特性を有するので、酸化シリコンを大きな選択比をもってエッチングすることができる。なお、本実施の形態は、半導体膜（例えば、シリコン窒化膜）や金属膜（例えば、アルミニウム）のエッチングにも適用できると、考えられる。

なお、第二の実施形態や第四の実施形態におけるエッチング反応は、O₃を水中でバブリングして生成した気体（エッチングガス）を、加熱された反応室に供給してもすぐには起こらず、潜伏期間を置いて、ある励起状態となったところで起こり易くなると考えられる。すなわち、O₃を水中でバブリングして生成した気体（エッチングガス）を、反応室に供給してしばらくの間は、基板（ウエハ）上ではエッチング反応は生じず酸化反応が生じ、ある程度の時間が経ち、ある励起状態となったところで、エッチング反応が生じるものと考えられる。

酸化処理を行う場合と、エッチング処理を行う場合の温度範囲に重複する範囲が存在するが（100～400℃）、この温度範囲においては、処理時間をコントロールすることにより、行うべき処理を決めるようにすればよい。

なお、前記した各実施の形態においては、活性な気体を発生させるのに、オゾンを脱イオン水中でバブリングする場合について説明したが、バブリングに用いる液体は、オゾンをバブリングすることによりOH基を含む物質すなわちOHラジカルを発生させることのできる液体であればよく、少なくとも水素原子（H）を含む液体であればよい。さらに、酸素原子（O）を含む液体、すなわち、少なくとも水素原子（H）と酸素原子（O）を含む液体であっても構わない。また、少なくともOH基を含む液体であっても構わない。例えば、純水ではなく、単な

る水 (H_2O) であってもよい。なお、 H_2O 以外にも過酸化水素水 (H_2O_2) や、塩化水素 (HCl) 溶液等も用いることができると、考えられる。

なお、本発明は前記実施の形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々に変更が可能であることはいうまでもない。

例えば、オゾンを水中へバブリングさせて生成された気体は、有機物の洗浄や雑菌の殺菌等にも適用することができ、ICの製造方法だけではなく、食品製造や医療等の分野における酸化処理や洗浄処理全般に適用することができる。

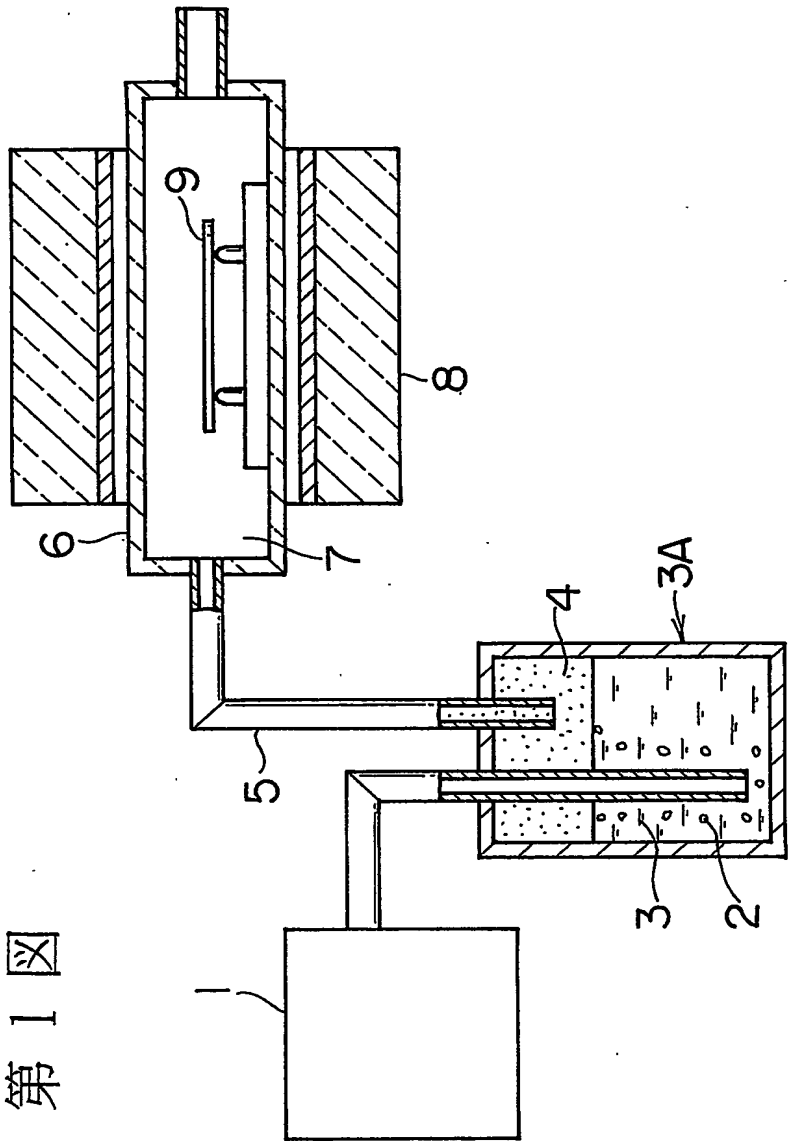
請 求 の 範 囲

1. 被処理物を処理室内に搬入するステップと、オゾンを少なくとも水素原子を含む液体中でバブリングすることにより活性な気体を生成するステップと、前記生成した気体を処理室内に供給して被処理物を処理するステップと、処理後の被処理物を処理室から搬出するステップとを有し、前記被処理物を処理するステップにおける処理温度を前記水素原子を含む液体の温度よりも大きくすることを特徴とする半導体装置の製造方法。
2. 被処理物を処理室内に搬入するステップと、オゾンを少なくとも水素原子を含む液体中でバブリングすることにより活性な気体を生成するステップと、前記生成した気体を処理室内に供給して被処理物を処理するステップと、処理後の被処理物を処理室から搬出するステップとを有し、前記被処理物を処理するステップにおける処理温度を100～500℃とすることを特徴とする半導体装置の製造方法。
3. 被処理物を処理室内に搬入するステップと、オゾンを少なくとも水素原子を含む液体中でバブリングすることにより活性な気体を生成するステップと、前記生成した気体を処理室内に供給して被処理物に酸化膜を形成するステップと、処理後の被処理物を処理室から搬出するステップと、を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。
4. 被処理物を処理室内に搬入するステップと、オゾンを少なくとも水素原子を含む液体中でバブリングすることにより活性な気体を生成するステップと、前記生成した気体を処理室内に供給して被処理物に形成された酸化膜をエッチングするステップと、処理後の被処理物を処理室から搬出するステップと、を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。
5. 被処理物を処理室内に搬入するステップと、オゾンを少なくとも水素原子を含む液体中でバブリングすることにより活性な気体を生成するステップと、前記生成した気体と原料ガスとを処理室内に供給して熱CVD法により被処理物の上に膜を形成するステップと、処理後の被処理物を処理室から搬出するステップと、を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

6. 被処理物を処理室内に搬入するステップと、処理室内で被処理物を処理するステップと、処理後の被処理物を処理室から搬出するステップと、オゾンを少なくとも水素原子を含む液体中でバブリングすることにより活性な気体を生成するステップと、生成した気体を被処理物を取り出した処理室内に供給して処理室内の汚染物質を除去するステップと、を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。
7. 請求の範囲第1項において、前記被処理物を処理するステップでは、被処理物に酸化膜を形成するか、前記生成した気体と原料ガスとを含んだ雰囲気中で熱CVD法により被処理物の上に膜を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。
8. 請求の範囲第1項において、前記被処理物を処理するステップでは、被処理物の表面上に形成された酸化膜をエッチングするか、被処理物としての半導体または金属をエッチングするか、被処理物の表面上に形成された自然酸化膜もしくは有機汚染物質もしくは金属汚染物質を除去することを特徴とする半導体装置の製造方法。
9. 請求の範囲第7項において、前記被処理物を処理するステップにおける処理温度を100～500℃とすることを特徴とする半導体装置の製造方法。
10. 請求の範囲第8項において、前記被処理物を処理するステップにおける処理温度を50～400℃とすることを特徴とする半導体装置の製造方法。
11. 請求の範囲第2項において、前記被処理物を処理するステップでは、被処理物に酸化膜を形成するか、前記生成した気体と原料ガスとを含んだ雰囲気中で熱CVD法により被処理物の上に膜を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。
12. 請求の範囲第1項において、前記活性な気体を生成するステップでは、水酸基(OH)ラジカルを生成することを特徴とする半導体装置の製造方法。
13. 請求の範囲第1項において、前記活性な気体はOH基を含む気体であることを特徴とする半導体装置の製造方法。
14. 請求の範囲第1項において、オゾンをバブリングする液体が、少なくとも

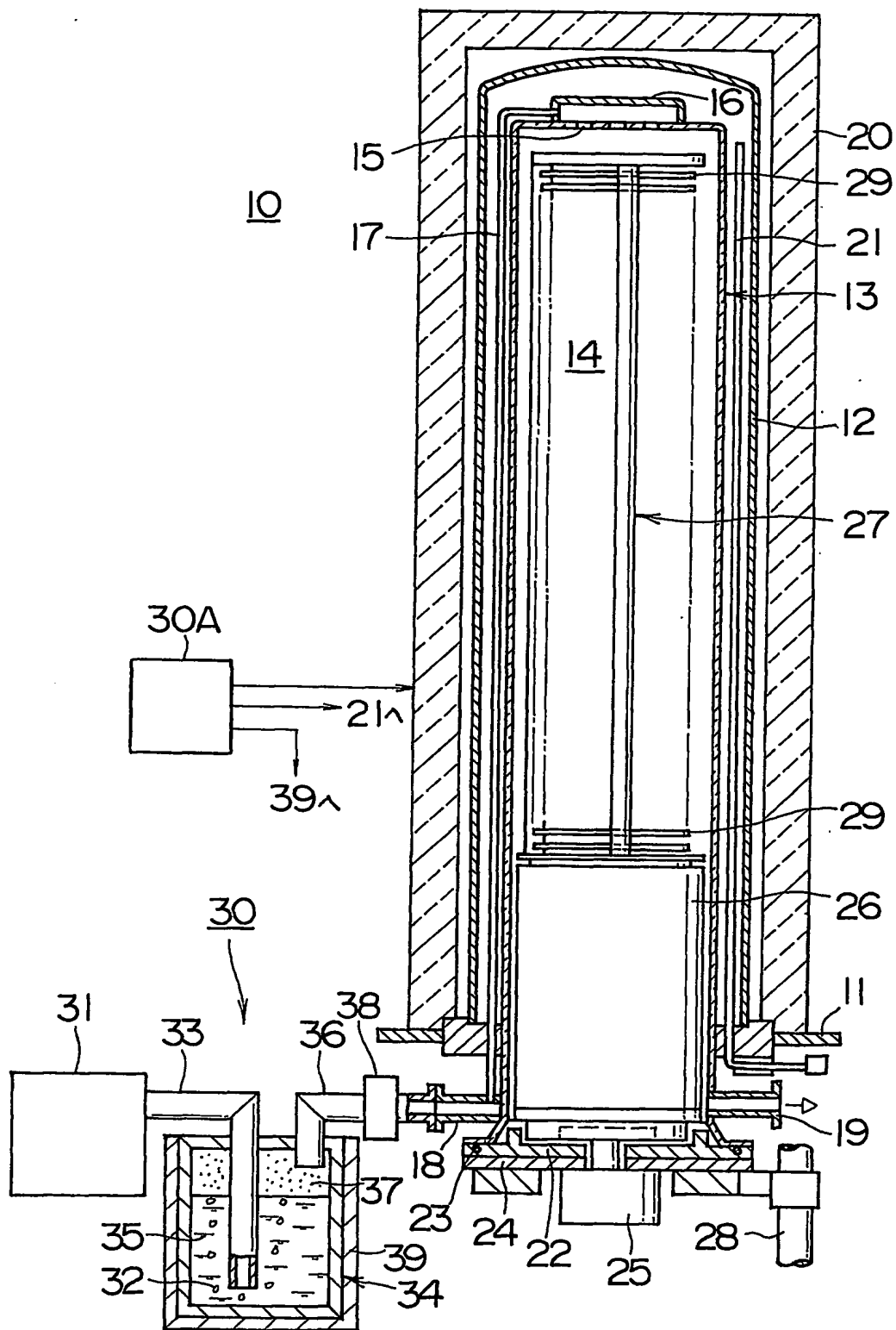
水素原子（H）と酸素原子（O）とを含む液体であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

15. 請求の範囲第1項において、オゾン进行バブリングする液体が、水（ H_2O ）であることを特徴とする半導体装置の製造方法。
16. 請求の範囲第1項において、オゾン进行バブリングする液体が、脱イオン水（純水）であることを特徴とする半導体装置の製造方法。
17. 請求の範囲第1項において、オゾン进行バブリングする液体が、過酸化水素水（ H_2O_2 ）であることを特徴とする半導体装置の製造方法。
18. 請求の範囲第1項において、オゾン进行バブリングする液体が、塩化水素（ HCl ）を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。
19. 請求の範囲第1項において、オゾン进行バブリングする液体が、少なくともOH基を含む液体であることを特徴とする半導体装置の製造方法。
20. 被処理物进行处理する処理室と、処理室内の被処理物を加熱するヒータと、オゾン进行生成するオゾンナイザと、オゾンナイザによって生成したオゾン进行少なくとも水素原子を含む液体中でバブリングさせることによって活性な気体进行生成するバブラと、バブラにおいて生成した前記活性な気体进行前記処理室に供給する供給管と、被処理物进行处理する際の処理温度が前記水素原子を含む液体の温度よりも大きくなるよう制御する制御手段と、进行有することを特徴とする基板处理装置。

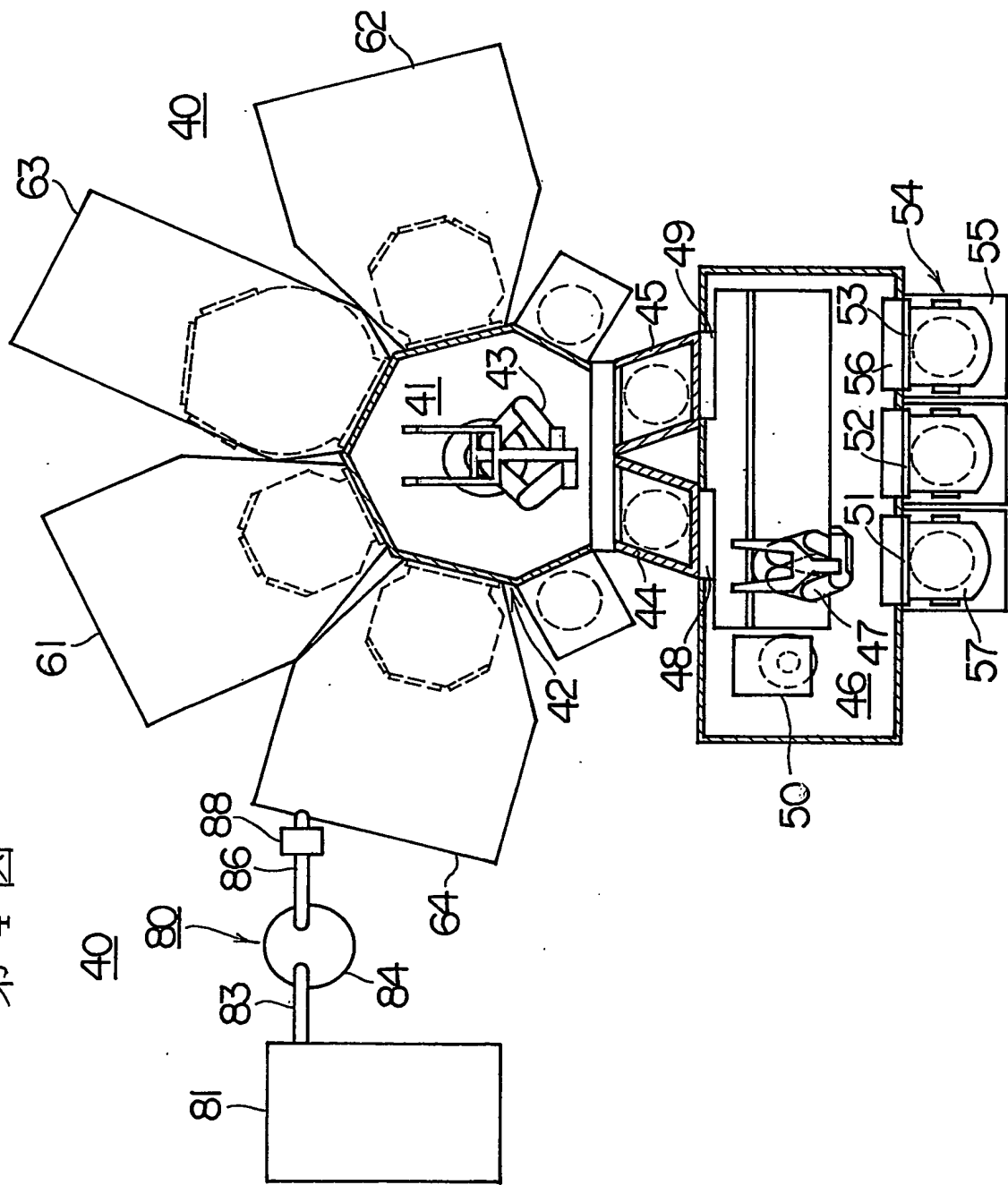


第1図

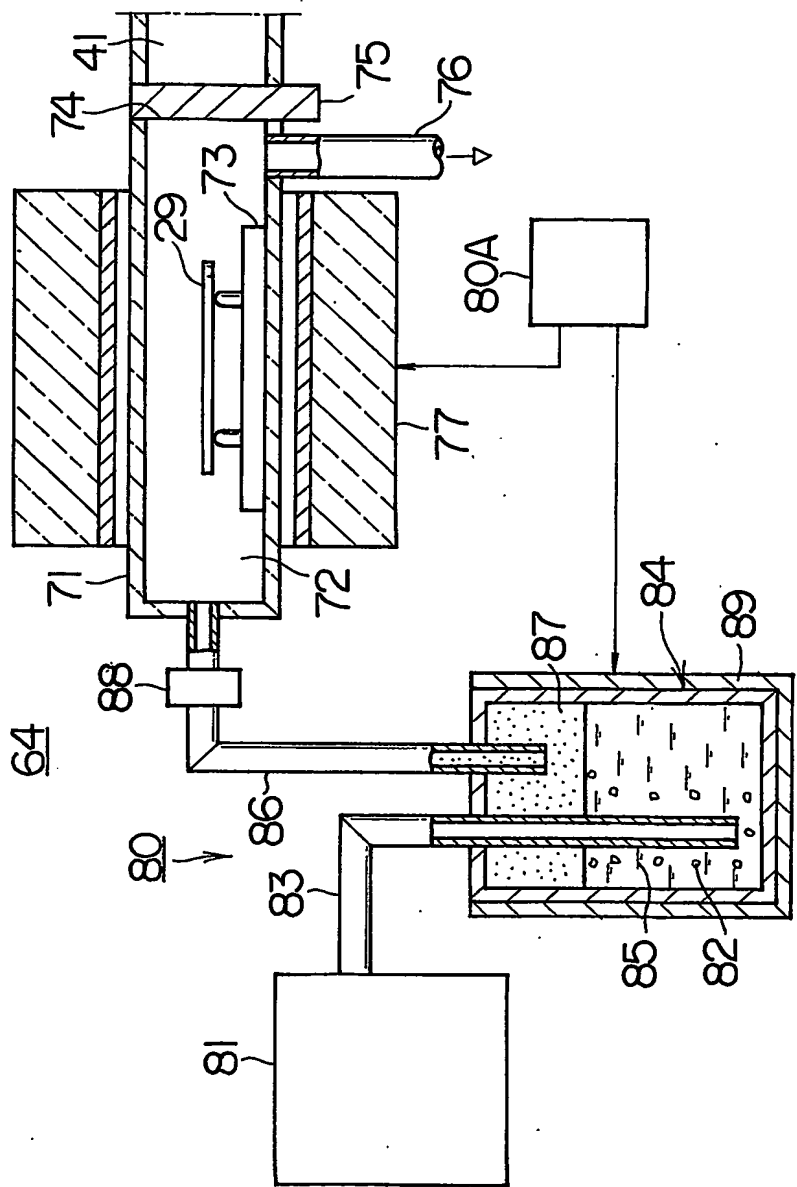
第 3 図

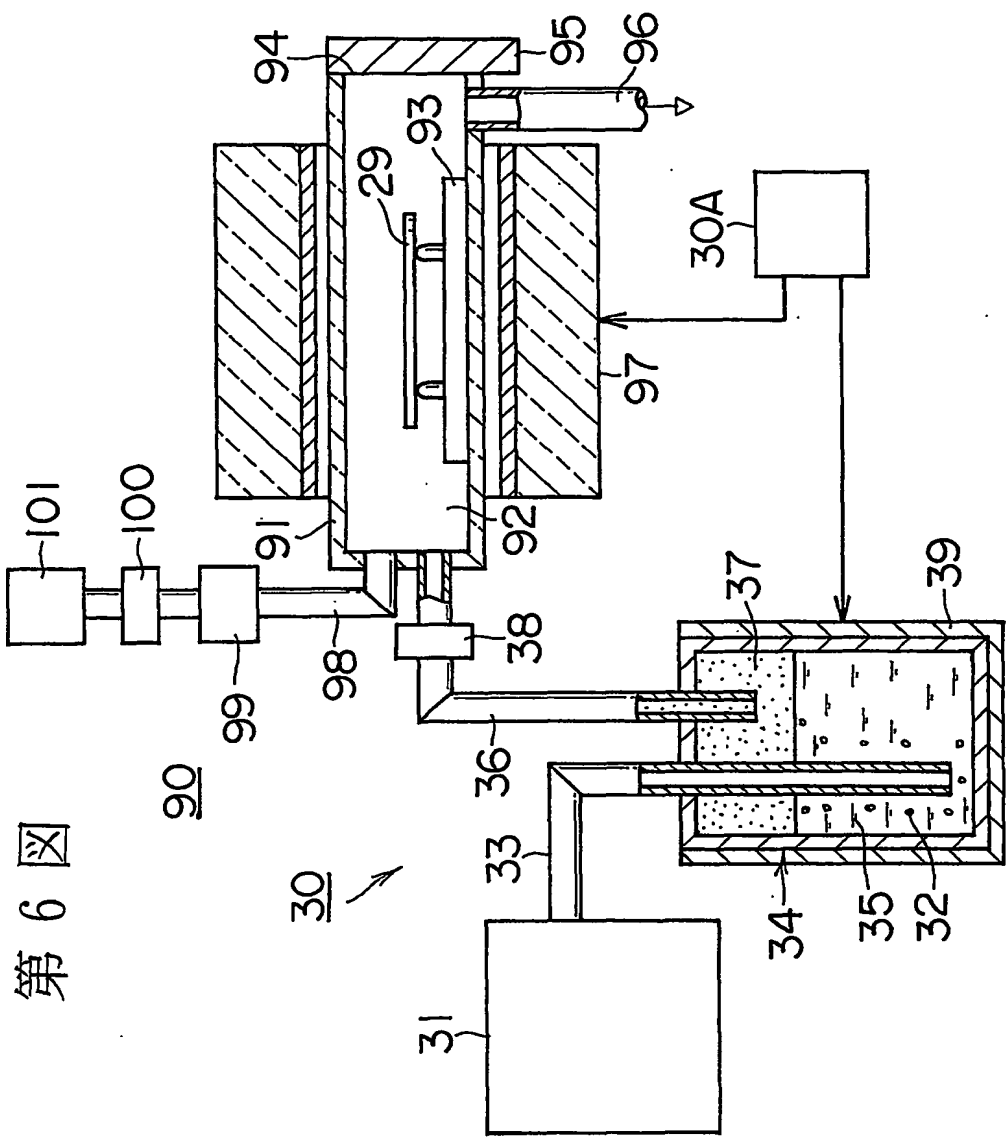


第 4 図



第 5 図





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11988

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01L21/316, 21/302

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01L21/312-21/318, 21/302, 21/31

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 1-239933 A (Tokyo Electron Ltd.), 25 September, 1989 (25.09.89), Page 4, lower left column, line 9 to lower right column, line 4 (Family: none)	1, 2, 6, 8, 10, 12-16, 19, 20
X	US 5693578 A (Fujitsu Ltd.), 02 December, 1997 (02.12.97), Column 4, lines 61 to 65; column 8, lines 1 to 11 & JP 7-86271 A	1, 3, 12-16, 19, 20
X	JP 5-29307 A (Seiko Epson Corp.), 05 February, 1993 (05.02.93), Column 2, lines 47 to 50 (Family: none)	1, 3, 12-16, 19, 20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	---

Date of the actual completion of the international search
04 December, 2003 (04.12.03)

Date of mailing of the international search report
16 December, 2003 (16.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ H01L21/316, 21/302

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ H01L21/312 - 21/318, 21/302, 21/31

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 1-239933 A (東京エレクトロン株式会社) 1989. 09. 25, 第4頁左下欄第9行-右下欄第4行 (ファミリーなし)	1, 2, 6, 8, 10, 12-16, 19, 20
X	US 5693578 A (Fujitsu, Ltd.) 1997. 12. 02, 第4欄第61行-第65行, 第8欄第1行-第11行 & JP 7-86271 A	1, 3, 12-16, 19, 20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 12. 03

国際調査報告の発送日

16.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

田中 永一

4 R

9539

電話番号 03-3581-1101 内線 3469

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 5-29307 A (セイコーエプソン株式会社) 1993. 02. 05, 第2欄第47行-第50行 (ファミリーなし)	1, 3, 12-16, 19, 20